

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000629

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0403591
Filing date: 06 April 2004 (06.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 May 2005 (27.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR2005/000629

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE', is written over a stylized oval underline.

Martine PLANCHE

SIEGE
 INSTITUT
 NATIONAL DE
 LA PROPRIETE
 INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint-Petersbourg
 75800 PARIS cedex 08
 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 825 83 85 87

0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réervé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

6 AVRIL 2004

LIEU

75 INPI PARIS 34 SP

N° D'ENREGISTREMENT

0403591

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

06 AVR. 2004

PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier

(facultatif) AM 2024 - DD/mg

Confirmation d'un dépôt par télécopie

 N° attribué par l'INPI à la télécopie**2 NATURE DE LA DEMANDE**

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet



Demande de certificat d'utilité



Demande divisionnaire



Demande de brevet initiale



ou demande de certificat d'utilité initiale



Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale

**3 TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)

COMPOSITION NON INFAMMABLE ET SON UTILISATION

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

 S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»**5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)** Personne morale Personne physique

Nom ou dénomination sociale

ATOFINA

Prénoms

SA

Forme juridique

3 1 9 6 3 2 7 9 0

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile ou siège

Rue

4-8, cours Michelet

Code postal et ville

19 2 8 0 0 PUTEAUX

Pays

FRANCE

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

 S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»Remplir impérativement la 2^{ème} page

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa

N° 11354*04

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**
**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2**
BR2

REMISE DES PIÈCES		Réservé à l'INPI
DATE	6 AVRIL 2004	
LIEU	75 INPI PARIS 34 SP	
N° D'ENREGISTREMENT	0403591	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W / 191203

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom : DANG	
Prénom : Doris	
Cabinet ou Société : ATOFINA	
Nationalité : Française	
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel : 10633	
Adresse	Rue : DRDC/DPI
	4-8, cours Michelet - La Défense 10
	Code postal et ville : 9210911 PARIS La Défense Cedex
Pays : FRANCE	
N ° de téléphone (facultatif) : 01 49 00 70 97	
N ° de télécopie (facultatif) : 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif) : doris.dang@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Établissement immédiat ou établissement différé	
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Choix à faire obligatoirement au dépôt (cf. Notice explicative Rubrique 8)	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	
 Doris DANG - MANDATAIRE	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

COMPOSITION NON INFLAMMABLE ET SON UTILISATION

La présente invention concerne des compositions utilisables comme agent d'expansion dans la fabrication des 5 polymères thermodurcissables. Elle a plus particulièrement pour objet des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), du trans-1,2 dichloroéthylène et au moins un hydrofluorocarbure non inflammable et leur utilisation.

10

Il est connu d'utiliser le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane comme agent d'expansion dans la fabrication des mousses, par exemple des mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate.

15

Pour améliorer les propriétés isolantes des mousses rigides de polyuréthane ou de polyisocyanurate, le document US 6451867 enseigne l'emploi d'un mélange binaire contenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa) comme agent d'expansion.

Par ailleurs, le document WO 02/099006 divulgue un mélange ternaire contenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa) et d'environ 23 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène. Ce mélange, selon l'enseignement du document WO 02/099006, a l'avantage de présenter pour un rapport constant de 365 mfc / 245 fa un point d'ébullition relativement constant, c'est à dire qui varie très peu avec la quantité de trans-1,2 dichloroéthylène entrant dans la composition du mélange.

Les méthodes de fabrication de mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate sont généralement connues et consistent en général à faire réagir un polyisocyanate organique (incluant le diisocyanate) avec un polyol ou un mélange de polyols en présence d'un agent d'expansion.

La réaction entre un polyisocyanate et un polyol ou un mélange de polyols peut être activée à l'aide d'une amine et/ou d'autres catalyseurs et des agents tensio-actifs.

5 Dans beaucoup d'applications, les composants des mousses de polyuréthane ou polyisocyanurate sont des prémélanges. Plus généralement, la formulation des mousses est prémélangée en deux composants. Le premier composant, plus connu sous la dénomination « composant A » comprend la
10 composition isocyanate ou polyisocyanate. Le deuxième composant, plus connu sous la dénomination « composant B » comprend le polyol ou le mélange de polyols, l'agent tensio-actif, le ou les catalyseur(s), le ou les agent(s) d'expansion.

15 Le composant B pose des problèmes d'inflammabilité, même lorsque l'agent d'expansion entrant dans la composition du prémélange est non inflammable.

20 En outre, les problèmes d'élévation de pression des conteneurs renfermant le composant B sont souvent rencontrés lors de leur stockage.

25 La présente invention fournit donc des compositions qui permettent de résoudre tout ou en partie les problèmes précités.

Un premier objet de la présente invention concerne des compositions comprenant de 5 à 74 % en poids du
30 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), de 24 à 93 % en poids du trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).

Les compositions selon la présente invention
35 comprennent de préférence de 8 à 61 % en poids de 365 mfc, de 24 à 46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).

- 3 -

Les compositions selon la présente invention comprennent avantageusement de 14 à 60 % en poids de 365 mfc, de 25 à 40 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane 5 (245 fa).

Les compositions selon le premier objet de l'invention peuvent comprendre en outre du 1,1,1,3,3-hexafluoropropane (227ea).

10

Les compositions selon la présente invention ne présentent pas de point éclair dans les conditions standard de détermination (norme ASTM D 3828). Elles peuvent être utilisées comme agent d'expansion dans la fabrication des 15 mousses de polymères thermodurcissables comme par exemple les condensats de phenol/formol ou le polyurethane. Elles conviennent tout particulièrement à la fabrication de mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate.

20

Un deuxième objet de la présente invention est un agent d'expansion caractérisé en ce qu'il est constitué d'une composition selon le premier objet.

25

Un troisième objet de la présente invention est une composition comprenant un polyol ou un mélange de polyols et un agent d'expansion selon le deuxième objet.

30

Comme polyols, on peut citer notamment le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, les polyétherpolyols, par exemple ceux obtenus par condensation d'un oxyde d'alkylène ou d'un mélange d'oxydes d'alkylène avec le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, les polyesterspolyols, par exemple ceux obtenus d'acides 35 polycarboxyliques, notamment l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide maléïque, l'acide fumarique, l'acide isophthalique, l'acide

Les compositions selon la présente invention comprennent avantageusement de 14 à 60 % en poids de 365 mfc, de 25 à 40 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane 5 (245 fa).

Les compositions selon le premier objet de l'invention peuvent comprendre en outre du 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (227ea).

10

Les compositions selon la présente invention ne présentent pas de point éclair dans les conditions standard de détermination (norme ASTM D 3828). Elles peuvent être utilisées comme agent d'expansion dans la fabrication des 15 mousses de polymères thermodurcissables comme par exemple les condensats de phenol/formol ou le polyurethane. Elles conviennent tout particulièrement à la fabrication de mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate.

20

Un deuxième objet de la présente invention est un agent d'expansion caractérisé en ce qu'il est constitué d'une composition selon le premier objet.

25

Un troisième objet de la présente invention est une composition comprenant un polyol ou un mélange de polyols et un agent d'expansion selon le deuxième objet.

30

Comme polyols, on peut citer notamment le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, les polyétherpolyols, par exemple ceux obtenus par condensation d'un oxyde d'alkylène ou d'un mélange d'oxydes d'alkylène avec le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, les polyesterspolyols, par exemple ceux obtenus d'acides 35 polycarboxyliques, notamment l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide maléïque, l'acide fumarique, l'acide isophthalique, l'acide

- 4 -

téréphthalique, avec le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol.

Les polyétherpolyols obtenus par addition d'oxydes
5 d'alkylènes, en particulier l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène, sur les amines aromatiques en particulier le mélange de 2,4 et 2,6 de toluène diamine conviennent également.

10 La composition selon le troisième objet de la présente invention comprend, de préférence, de 1 à 60 parties en poids d'agent d'expansion selon le deuxième objet pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols. Avantageusement, elle comprend de 5 à 35 parties en poids
15 d'agent d'expansion pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols.

Une composition tout particulièrement préférée de la présente invention comprend 5 à 35 parties en poids d'agent
20 d'expansion constitué de 8 à 61 % en poids de 365 mfc, de 24 à 46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa) pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols. La composition particulièrement préférée peut comprendre du
25 1,1,1,3,3-hexafluoropropane (227ea).

Une composition avantageusement préférée de la présente invention comprend 5 à 35 parties en poids d'agent d'expansion constitué de 14 à 60 % en poids de 365 mfc, de 25 à 46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa) pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols. La composition avantageusement préférée peut comprendre du 1,1,1,3,3-hexafluoropropane (227ea).

téréphtalique, avec le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol.

5 Les polyétherpolyols obtenus par addition d'oxydes d'alkylènes, en particulier l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène, sur les amines aromatiques en particulier le mélange de 2,4 et 2,6 de toluène diamine conviennent également.

10 La composition selon le troisième objet de la présente invention comprend, de préférence, de 1 à 60 parties en poids d'agent d'expansion selon le deuxième objet pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols. Avantageusement, elle comprend de 5 à 35 parties en poids 15 d'agent d'expansion pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols.

Une composition tout particulièrement préférée de la 20 présente invention comprend 5 à 35 parties en poids d'agent d'expansion constitué de 8 à 61 % en poids de 365 mfc, de 24 à 46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa) pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols. La 25 composition particulièrement préférée peut comprendre du 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (227ea).

Une composition avantageusement préférée de la présente invention comprend 5 à 35 parties en poids d'agent d'expansion constitué de 14 à 60 % en poids de 365 mfc, de 30 25 à 46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane(245 fa) pour 100 parties en poids de polyol ou mélange de polyols. La composition avantageusement préférée peut comprendre du 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (227ea).

La composition selon le troisième objet de la présente invention peut comprendre en outre d'autre agent(s) d'expansion, d'un agent tensio-actif, et d'un ou plusieurs catalyseur(s).

5

De préférence, la composition selon le troisième objet de la présente invention a l'avantage de ne pas présenter de point éclair dans la gamme de température d'utilisation (-30 à 61 °C)

10

La présente invention a pour quatrième objet un procédé de fabrication de mousse de polyuréthane ou polyisocyanurate selon lequel on fait réagir un polyisocyanate organique (incluant le diisocyanate) avec un polyol ou un mélange de polyols en présence d'un agent d'expansion selon le deuxième objet.

Avantageusement, le procédé consiste à faire réagir une composition selon le troisième objet de l'invention avec un polyisocyanate organique, éventuellement sous forme de prémélange.

Comme polyisocyanate, on peut citer notamment les polyisocyanates aliphatiques avec un groupement hydrocarboné pouvant aller jusqu'à 18 atomes de carbone, les polyisocyanates cycloaliphatiques avec un groupement hydrocarboné pouvant aller jusqu'à 15 atomes de carbone, les polyisocyanates aromatiques avec un groupement hydrocarboné aromatique ayant de 6 à 15 atomes de carbone et les polyisocyanates arylaliphatiques avec un groupement hydrocarboné arylaliphatique ayant de 8 à 15 atomes de carbone.

Les polyisocyanates préférés sont le diisocyanato-2,4 et 2,6 toluyle, le diisocyanate de diphenylméthane, l'isocyanate de polyméthylène polyphényle et leur mélange. Les polyisocyanates modifiés, tels que ceux contenant des groupements carbodiimides, des groupements uréthanes, des

groupements isocyanurates, des groupements urée ou des groupements biurée peuvent également convenir.

Les compositions selon le premier objet de la 5 présente invention peuvent également être utilisées comme solvants, aérosols et/ou réfrigérants.

10 EXEMPLES

On prépare quatre compositions d'agent d'expansion (essais 1-4) selon la présente invention. Puis on mélange 5 parties en poids de chaque composition avec 100 parties en 15 poids de polyol STEPANPOL PS2412 (un polyol de type polyester). Ensuite on détermine le point éclair de chaque mélange dans la gamme de température - 30 à 61 °C dans les conditions standards (norme ASTM D3828).

A titre de comparaison, on prépare une composition 20 (essai 5) non conforme à l'invention.

Les résultats pour chaque essai sont reportés dans le tableau ci-après.

Essai	Composition de l'agent d'expansion en % poids			Ratio 365mfc/245fa	Point éclair (°C)
	365mfc	Trans	245fa		
1	33	34	33	1	>61
2	30	25	45	2/3	>61
3	30	45	25	1,2	>61
4	50	25	25	2	>61
5	70	20	10	7	55

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant de 5 à 74 % en poids du
5 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), de 24 à 93 % en poids
du trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 46 % en poids du
1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce
10 qu'elle comprend de 8 à 61 % en poids de 365 mfc, de 24 à
46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 %
en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).
3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée
15 en ce qu'elle comprend de 14 à 60 % en poids de 365 mfc, de
25 à 46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à
46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).
4. Composition selon l'une quelconque des revendications
20 précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend du
1,1,1,3,3-hexafluoropropane (227ea).
5. Agent d'expansion caractérisé en ce qu'il est constitué
d'une composition selon l'une des revendications
25 précédentes.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
à 4 caractérisée en ce qu'elle comprend un polyol ou un
mélange de polyols.
30
7. Procédé de fabrication de mousses de polymères
thermodurcissables caractérisé en ce que l'on utilise un
agent d'expansion selon la revendication 5.
- 35 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
à 4 caractérisée en ce qu'elle est utilisée comme solvants,
aérosols et/ou réfrigérants.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant de 5 à 74 % en poids du
5 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), de 24 à 93 % en poids
du trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 46 % en poids du
1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce
10 qu'elle comprend de 8 à 61 % en poids de 365 mfc, de 24 à
46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à 46 %
en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).
3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée
15 en ce qu'elle comprend de 14 à 60 % en poids de 365 mfc, de
25 à 46 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 15 à
46 % en poids du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245 fa).
4. Composition selon l'une quelconque des revendications
20 précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend du
1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (227ea).
5. Agent d'expansion caractérisé en ce qu'il est constitué
d'une composition selon l'une des revendications
25 précédentes.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
à 4 caractérisée en ce qu'elle comprend un polyol ou un
mélange de polyols.
30
7. Procédé de fabrication de mousse de polymères
thermodurcissables caractérisé en ce que l'on utilise un
agent d'expansion selon la revendication 5.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
à 4 caractérisée en ce qu'elle est utilisée comme solvants,
aérosols et/ou réfrigérants.
35

26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

► N° Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ... / ...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 2024 - DD/mg
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
COMPOSITION NON INFLAMMABLE ET SON UTILISATION		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	CARON
	Prénoms	Laurent
Adresse	Rue	10, rue Jean-Marie Leclair
	Code postal et ville	[6 1 9 1 0 1 0 9] LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	[] [] [] []
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	[] [] [] []
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S)		
DU (DES) DEMANDEUR(S)		
OU DU MANDATAIRE		
(Nom et qualité du signataire)		
 Doris DANG - MANDATAIRE		
Le 5 avril 2004		

